

福井大学  
工学部 研究報告  
第24巻 第1号  
昭和51年3月

## 希土類—ペンタリン酸結晶のフォトルミネッセンス

田中 研一<sup>\*</sup>・石金 益夫<sup>\*\*</sup>・井上 正<sup>\*</sup>・八木 寿郎<sup>\*</sup>

### Photoluminescence of Rare Earth Pentaphosphate Crystals

Ken'ichi TANAKA, Masuo ISHIKANE, Masasi INOUE, Hisao YAGI

(Received Oct. 14, 1974)

Photoluminescence measurements have been carried out on the rare earth pentaphosphate crystals ( $\text{EuP}_5\text{O}_{14}$ ,  $\text{TbP}_5\text{O}_{14}$ ) over the temperature range 300~4.2 K. The emission bands of  $\text{EuP}_5\text{O}_{14}$  are composed of three main groups; I ( $16,900 \sim 17,100\text{cm}^{-1}$ ), II ( $16,300 \sim 16,400\text{cm}^{-1}$ ) and III ( $14,400 \sim 14,600\text{cm}^{-1}$ ). These bands are found to be almost temperature-independent. The emission bands of  $\text{TbP}_5\text{O}_{14}$  are resolved into four main groups; I ( $20,200 \sim 20,600\text{cm}^{-1}$ ), II ( $18,200 \sim 18,700\text{cm}^{-1}$ ), III ( $17,100 \sim 17,500\text{cm}^{-1}$ ) and IV ( $16,100 \sim 16,300\text{cm}^{-1}$ ); these groups are temperature-dependent. Some of these groups are identified as arising from the optical transition between the atomic  $4f$  levels.

#### 1. 序

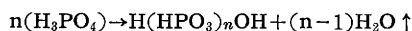
固体のレーザ材料において、希土類イオンは可視域から近赤外部の領域にわたって多くの鋭い光学遷移を示すため、広く用いられている活性イオンである<sup>1)</sup>。

固体中で希土類イオンは普通2価または3価であり、たとえばレーザ材料としては $\text{CaF}_2:\text{Re}^{2+}$ ,  $\text{CaWO}_4:\text{Re}^{3+}$ ,  $\text{YAG}:\text{Re}^{3+}$ 等( $\text{Re}=\text{希土類}$ )がある。しかし、これらの固体材料は希土類イオンを母体結晶中に不純物として含むため、固溶したイオン濃度には限度があり、また希土類イオン間の交叉緩和(cross-relaxation)のために光学的利得には限界がある。

一方、最近注目されはじめた発光材料として希土類—ペンタリン酸結晶( $\text{ReP}_5\text{O}_{14}$ ,  $\text{Re}=\text{希土類}$ )がある。これは古くから知られていた金属—ペンタリン酸結晶( $\text{MeP}_5\text{O}_{14}$ ,  $\text{Me}=\text{金属}$ )において金属のかわり

に3価の希土類を置換したものである。これらは希土類を母体結晶として含むためイオン濃度が大きく、光学的利得が高いためレーザ材料として最近注目されている<sup>2)</sup>。

希土類—ペンタリン酸結晶の作製は溶液からの析出法による<sup>3,4)</sup>。すなわち、オルソリン酸( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )溶液に希土類酸化物( $\text{ReO}_3$ )の粉末を加え、金製ルツボに入れ飽和水蒸気の中で $100 \sim 200^\circ\text{C}$ に加熱して水分子を除去した後、さらに $300 \sim 700^\circ\text{C}$ で長時間加熱すると微結晶が得られる。化学反応式は次のようになる。



温度を上げるにつれてこの反応は右側の平衡へ進み、水分子が抜けて希土類酸化物が固溶していく。 $300 \sim 700^\circ\text{C}$ の高温においては $\text{H}(\text{HPO}_3)_n\text{OH}$ の鎖が長くなり、Fig.1に示したように水素イオンが抜けた

<sup>\*</sup>応用物理学科, <sup>\*\*</sup>教育学部物理教室

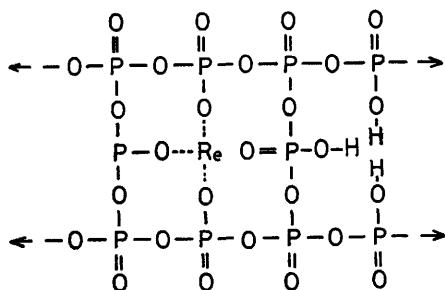


Fig. 1. Schematic ring-structure of pentaphosphate.<sup>8,4)</sup>

所に希土類イオンがはいり、いわゆる cross-link (橋かけ結合) を形成する。この結合によって安定な結晶ができ、その構造は orthorhombic であることが知られている。

これらの物質に関するレーザ作用、結晶構造、誘電的性質等の研究は主として海外で行われているが、最近わが国でも結晶が入手できるようになった。本報ではこれらの化合物のうち  $\text{EuP}_5\text{O}_{14}$ 、 $\text{TbP}_5\text{O}_{14}$  のフォトルミネッセンスを室温から 4.2K にわたり測定したのでそれらの結果を報告する。

## 2. 実験

フォトルミネッセンスの測定は既に報告した方法<sup>5)</sup> とほぼ同じである。すなわち、超高圧水銀ランプの波長 365nm の光を試料にあて、フォトルミネッセンスの出力は分光器に導いて分光したのち光電子増倍管に入れ、その出力は 400 チャンネル波高分析器を通してペン記録計に書かせた。試料は金属製デュワールのコードフィンガーに取付け、その温度は金・コバルト-銅熱電対で 300~4.2K にわたって測定した。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 $\text{EuP}_5\text{O}_{14}$

室温における  $\text{EuP}_5\text{O}_{14}$  の発光スペクトルを Fig. 2 に示す。図からわかるように、発光は 3 つのグループにわけることができる。短波長側から I, II, III と名付けると、I は波数単位で 16,900~17,100  $\text{cm}^{-1}$ 、II は 16,300 ~ 16,400  $\text{cm}^{-1}$ 、III は 14,400~14,600  $\text{cm}^{-1}$  に広がり、それぞれ数本のラインに分離している。このようなスペクトルは 4.2K においてもほとんど変化が見られなかった。

これらの発光は希土類イオンの 4f 電子準位間の遷移に対応すると考えられる。Fig. 3 はよく知られた

$\text{Eu}^{3+}$  および  $\text{Tb}^{3+}$  の電子準位を示す。これによれば I は  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ 、II は  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  の遷移に相当することがわかるが、III に相当する単位はいまのところ不明である。一方 I, II, III のそれぞれに見られる数本の微細構造は  $\text{Eu}^{3+}$  イオンに対する結晶場の影響によるシュタルク分裂であると考えられるが、われわれの測定器の分解能ではこの点を明らかにすることは出来ない。

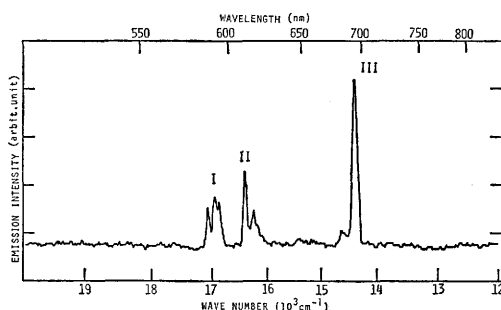


Fig. 2. Emission spectra of  $\text{EuP}_5\text{O}_{14}$  at room temperature; these spectra are almost temperature-independent down to 4.2K.

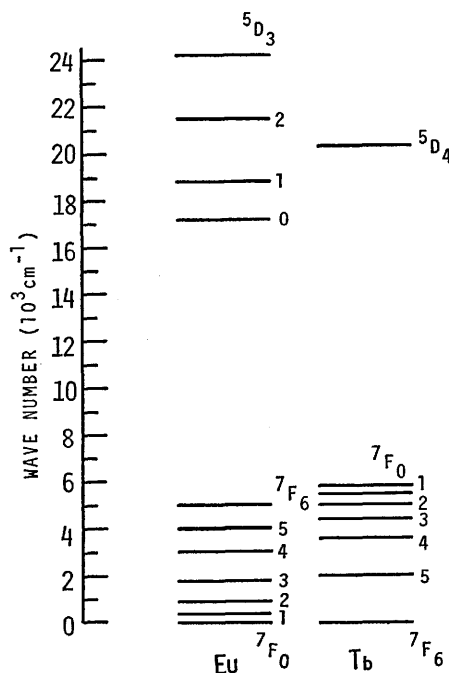


Fig. 3. Energy levels of  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$ .

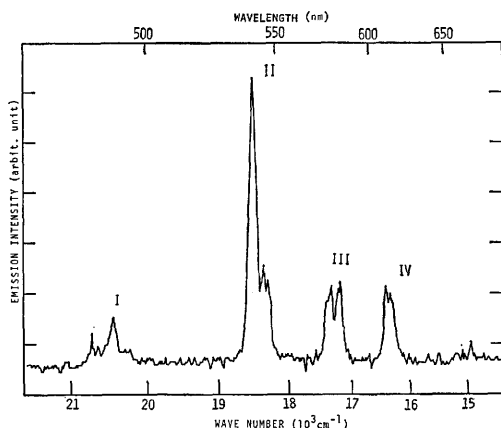


Fig. 4. Emission spectra of  $\text{TbP}_5\text{O}_{14}$  at room temperature.

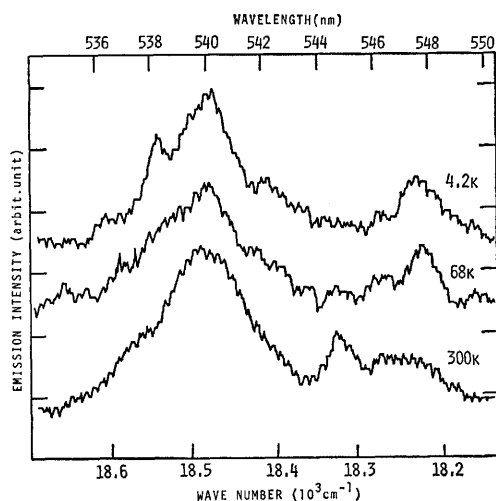


Fig. 5. (a) Variation of the group II in Fig. 4 with temperature.

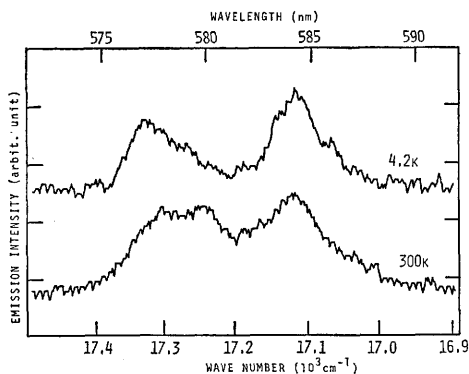


Fig. 5. (b) Variation of the group III in Fig. 4 with temperature.

### 3.2. $\text{TbP}_5\text{O}_{14}$

Fig. 4 は室温における  $\text{TbP}_5\text{O}_{14}$  の発光スペクトルを示す。この場合には発光スペクトルは4つのグループにわかれ、短波長側からそれぞれ I (20,200~20,600 $\text{cm}^{-1}$ ), II (18,200~18,700 $\text{cm}^{-1}$ ), III (17,100~17,500 $\text{cm}^{-1}$ ), IV (16,100~16,300 $\text{cm}^{-1}$ ) と名付ける。Fig. 3 から I は  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ , II は  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ , III は  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ , IV は  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$  によるものと考えられる。各グループは  $\text{EuP}_5\text{O}_{14}$  と同様にそれぞれ数本の微細構造をしている。 $\text{EuP}_5\text{O}_{14}$  の場合には、温度により微細構造内の各ラインの相対強度変化は認められなかったが、 $\text{TbP}_5\text{O}_{14}$  では著しい変化を示した。

Fig. 5 (a) にはグループ II の発光スペクトルの室温、68K、4.2K の3点における測定結果を示す。Fig. 5 (b) はグループ III の室温及び 4.2K での発光スペクトルを示す。このような温度による微細構造の強度変化は格子振動と関連したものと思われるが、詳しい議論はより精度の高い測定を行う必要がある。

以上のように希土類—ペンタリン酸結晶の発光スペクトルは、大体において希土類イオンの 4f 電子のエネルギー準位間の光学的遷移に基づくと考えられるが、これらの詳しい解析については結晶構造、結晶場の効果を考慮して今後さらに検討する必要がある。

### 謝 辞

この実験において、測定の援助をしていただいた片山亮君に感謝する。

### 参考文献

- 1) W. V. Smith and P. P. Sorokin: *The Laser* (McGraw-Hill, New York, 1966).
- 2) H. G. Danielmeyer and H. P. Weber: *IEEE QE-8* (1972) 805.
- 3) H. G. Danielmeyer, J. P. Jeser, E. Schönherr and W. Stetter: *J. Crys. Growth* **22** (1974) 298.
- 4) J. P. Jeser and D. Mootz: *Mat. Res. Bull.* **9** (1974) 129.
- 5) M. Ishikane, M. Inoue and H. Yagi: *Meoirs Fac. Eng. Fukui Univ.* **23** (1975) 259.